

## METHOD OF CHARGING SEALED NICKEL HYDROGEN SECONDARY BATTERY, AND CHARGING DEVICE THEREOF

Patent Number: JP9204931

Publication date: 1997-08-05

Inventor(s): KAWASE YASUSHI; KINOSHITA KYOICHI

Applicant(s): TOYOTA AUTOM LOOM WORKS LTD

Requested Patent:  JP9204931

Application Number: JP19960011638 19960126

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/30; H01M4/26; H01M10/44; H02J7/00

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the conformation, weight and cost of a battery while avoiding the increase in battery internal pressure.

**SOLUTION:** When a sealed nickel hydrogen storage battery regulated in positive electrode is charged, the charging quantity in the end of charging is set smaller than the capacity of positive electrode by a prescribed marginal capacity. The capacity of positive electrode means the theoretical capacity of positive electrode calculated from the active material weight in the positive electrode. Namely, the battery is designed so that it partially has the marginal capacity or a charging reserve even when the theoretical capacity of positive electrode smaller than the theoretical capacity of negative electrode is charged by the charging quantity by charging cycle in the charge of the battery. Thus, generation of oxide in the positive electrode by overcharge in the end of charge can be significantly suppressed, and the resulting increase in battery internal pressure can be satisfactorily prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-204931

(43)公開日 平成9年(1997)8月5日

(51)Int.Cl. <sup>o</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	10/30		H 01 M 10/30	Z
4/26			4/26	J
10/44			10/44	A
H 02 J	7/00		H 02 J 7/00	B

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全6頁)

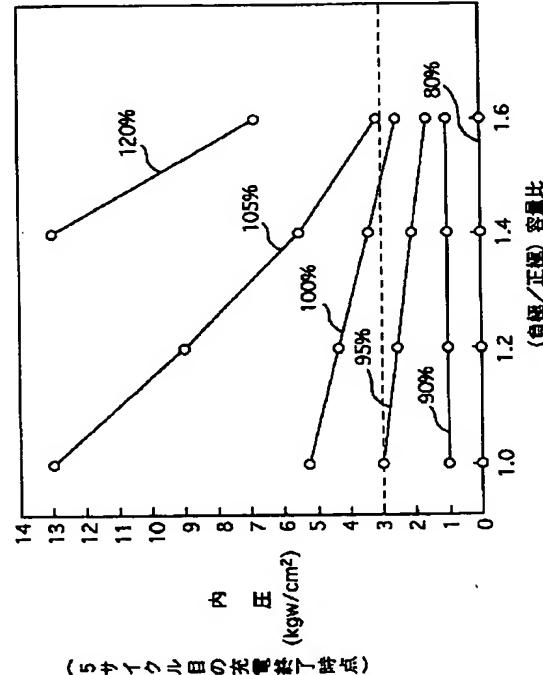
(21)出願番号 特願平8-11638	(71)出願人 株式会社豊田自動織機製作所 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(22)出願日 平成8年(1996)1月26日	(72)発明者 川瀬 裕史 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機製作所内
	(72)発明者 木下 恭一 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機製作所内
	(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法及び充電装置

(57)【要約】

【課題】電池内圧の増大を回避しつつ電池の体格、重量、費用を低減可能な密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法又は充電装置を提供する。

【解決手段】正極規制の密閉型ニッケル水素二次電池を充電する際、充電終了時の充電量を正極の容量より所定の余裕容量分だけ小さく設定する。正極の容量とは正極中の活物質重量から計算される正極の理論容量をいう。すなわち、本方法では、電池の充電時に負極の理論容量より小さい正極の理論容量が充電サイクルによる充電量だけ充電されても、まだ一部、余裕容量すなわち充電リザーブをもつように設計する。このようにすれば、充電終了時において過充電により正極において酸素が発生することを大幅に抑制することができ、これによる電池内圧の増大を良好に抑制することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主としてニッケルからなる正極と、水素吸蔵合金粉末を含有するとともに前記正極より大容量に作製された負極と、前記両極をセパレータで挟んでアルカリ電解液とともに密閉状態で収容する電槽とを備える密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法において、前記正極の定格容量より所定の余裕容量分だけ電池充電量を小さくすることを特徴とする密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法。

【請求項2】主としてニッケルからなる正極と、水素吸蔵合金粉末を含有するとともに前記正極より大容量に作製された負極と、前記両極をセパレータで挟んでアルカリ電解液とともに密閉状態で収容する電槽とを備える密閉型ニッケル水素二次電池を充電する充電手段と、前記電池への充電電流を検出する電流検出手段と、前記電流検出手段からの信号に基づいて現在の充電量を算出する充電量算出手段と、前記電池の充電時に、前記現在の充電量が前記正極の容量より所定の余裕容量分だけ小さい値となる時点にて前記充電手段に充電の終了を指令する充電終了指令手段と、を備えることを特徴とする密閉型ニッケル水素二次電池の充電装置。

【請求項3】前記充電は、前記電池の所定の複数回の初期活性化充放電サイクルで実施される請求項1記載の密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法

【請求項4】前記余裕容量は、前記正極の理論容量の5～15%に設定される請求項1記載の密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法。

【請求項5】前記余裕容量は、前記正極の理論容量の5～10%に設定される請求項1記載の密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法。

【請求項6】前記負極の容量は、前記正極の理論容量の100～140%に設定される請求項1記載の密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法及び充電装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルカリ二次電池用電極の一つである水素吸蔵合金電極を負極とし、ニッケルを正極とする従来のニッケル水素電池では、正極の理論容量を負極のそれより小さく作製していわゆる正極規制型電池としている。これは、負極に充電リザーブ及び放電リザーブと呼ばれる予備の容量を準備するためである。

【0003】充電リザーブは、過充電時に正極から発生する酸素を負極にて水素と反応させて水に転換して電池内圧の過大な増大を防ぐために負極に予め設けた理論容量（正極のそれに等しい）とは別の過剰容量分であり、

過充電時には正極で発生した酸素はそれまでに充電された負極の水素により還元され、同時に充電リザーブにて負極の充電反応が進行する。通常、充電リザーブは正極の理論容量の30%程度準備される。

【0004】放電リザーブは、負極の高率放電特性やサイクル寿命が正極より劣るのを補償してそれが電池特性に影響するのを抑止するために負極容量を予めその理論容量より増大しておく過剰容量分であり、通常、正極の理論容量の20%程度の放電リザーブが準備される。例えば、特開平5-101821号公報は、負極容量を正極容量の150%としたニッケル水素二次電池を開示している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池においては、その体格、重量当たりの出力増大が最も重要な課題であるので、上述したように正極の理論容量の30%にも達する負極の充電リザーブの存在は、体格、重量、費用の低減及び出力の向上という点で問題であった。

【0006】もちろん、充電リザーブを削減すること自体は可能であるが、その結果、過充電時に発生する酸素ガスや水素ガスにより電池内圧が増大してしまうので電槽の長期耐久性の点で充電リザーブの削減は困難であった。本発明は上記問題点に鑑みなされたものであり、電池内圧の増大を回避しつつ電池の体格、重量、費用を低減可能な密閉型ニッケル水素二次電池の充電方法及び充電装置を提供することを、その解決すべき課題としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の方法によれば、正極規制の密閉型ニッケル水素二次電池を充電する際、充電終了時の充電量を正極の容量より所定の余裕容量分だけ小さく設定する。正極の容量とは正極中の活性物質重量から計算される正極の理論容量をいう。すなわち、本方法では、電池の充電時に負極の理論容量より小さい正極の理論容量が充電サイクルによる充電量だけ充電されても、まだ一部、余裕容量すなわち充電リザーブをもつように設計する点を、特徴としている。

【0008】このようにすれば、充電終了時において過充電により正極において酸素が発生することを大幅に抑止することができ、これによる電池内圧の増大を良好に抑止することができる。更に具体的に説明すると、本充電方法は、従来のように負極に充電リザーブを設けておいて、負極を正極より大容量とした状態で正極にその理論容量一杯まで充電し、この時の過充電現象により発生した酸素をこの負極の充電リザーブで吸収する代わりに、正極に充電リザーブを設けておいて上記過充電による酸素ガスの発生自体を抑止して電池内圧の増大を抑圧するものである。

【0009】実験によれば、正極の充電リザーブを増加

すると、それ以上の割合で負極の充電リザーブを減らすことができる事がわかった。電池内圧の増加量を等しくした場合、生成酸素ガスを処理するための負極の充電リザーブの増大よりも、生成酸素ガス及び水素ガスの発生自体を抑止する正極の充電リザーブの増大のほうが、電池の体格、重量、費用の減少に有効であることがわかった。

【0010】請求項2記載の装置は、請求項1記載の方法を具体化したものであって、電流検出手段で検出した現在の充電量が正極の容量より所定の余裕容量分だけ小さい値となった時点で充電を終了させる充電終了指令手段をもつ。このようにすれば請求項1と同様の効果を奏することができる。請求項3記載の方法又は装置では、請求項1記載の充電方式を、電池の初期活性化充放電サイクルで実施する。このようにすれば、初期活性化充放電サイクル終了後の電池内圧の増大を抑止することができる。

【0011】請求項4又は5記載の方法又は装置では、請求項1記載の方法において更に、上記余裕容量を正極の理論容量の5~15%、更には5~10%に設定した。この余裕容量が5%未満であると、過充電が局部的に発生して酸素ガスが発生して電池内圧が増大し易くなり、15%を超過すると負極重量及び電池体格の増大、高価なミッシュメタルなどの使用量の増大が生じてしまう。

【0012】請求項6記載の方法では、請求項1記載の方法において更に、負極の充電リザーブを上記正極の理論容量の0~40%に設定する。充電リザーブが40%を超えると、過充電を行わないので電池内圧の低下効果はほとんどなく、ただ電池の体格、重量、費用が増大するという欠点だけが生じる。

### 【0013】

【発明を実施する形態】本発明の好適な態様を以下の実施例に基づいて説明する。

(実施例)以下、本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法の各実施例を説明する。水酸化ニッケル70重量部と増粘材としてのメチルセルロース水溶液30重量部とを混合してペーストを形成して発泡ニッケル(550g/m<sup>2</sup>)に充填し、70~80℃で乾燥後、ロールプレスにてニッケル正極を得た。メチルセルロース水溶液におけるメチルセルロースの混合比は3wt%とした。

【0014】組成がMmNi<sub>3.8</sub>C<sub>0.75</sub>A<sub>1.0.3</sub>Mn<sub>0.35</sub>(La/Mm=0.6)である水素吸蔵合金を機械粉碎して150メッシュ以下とした水素吸蔵合金粉末75重量部に増粘材として重合度が約5万のメチルセルロース(MC)の0.8wt%水溶液を25重量部加えて攪拌し、ペーストを形成した。次に、このペーストを発泡ニッケル集電体(550g/m<sup>2</sup>)に充填し、70~80℃で乾燥し、ロールプレスにて厚さが0.6mmの水素吸蔵合金電極を負極として形成した。

【0015】次に、これら正極、負極をポリプロピレン不織布からなるセパレータを挟んで巻装して電槽に収容し、6N-KOH水溶液を注入して密封し、容量比(負極理論容量/正極理論容量)が1.0、1.2、1.4、1.6(充電リザーブが正極理論容量の0.0、0.2、0.4、0.6倍)の4種類の円筒状密閉型ニッケル水素電池を作製した。

【0016】(試験1)これらの電池を0.2Cの充電率で正極の理論容量の80、90、95、100、105、120%充電し、0.2Cの放電率で端子電圧が0.9Vとなるまで放電する初期活性化充放電サイクルを5回実施し、5回目の充電動作終了時点における電池内圧を測定した。

【0017】その結果を図1に示す。この結果から、容量比1.4以下の正極規制電池において、充電量を正極の理論容量の95%とすれば電池内圧を3kgf/cm<sup>2</sup>以下とすることができる事がわかった。

(試験2)試験1終了後、これらの電池を0.2Cの充電率で正極の理論容量の80、90、95、100、105%充電し、0.2Cの放電率で端子電圧が0.9Vとなるまで放電する初期活性化充放電サイクルを更に複数回実施し、電池容量のピーク値(Ah)を求めた。図2にその結果を示す。この結果から以下のことがわかる。

【0018】図2から、容量比を低下すれば、その分、同一ケース内の正極規制電池の正極容量が増大するので電池容量が増大すること、及び、容量比の低下に伴う負極の充電リザーブが減少することから電池内圧が増大することは当然であるが、充電時の充電量を低減するにつれて電池内圧が低下することがわかる。これは、充電時の充電量を低減するにつれて正極の各部における過充電現象による酸素発生が抑制されるためと推測される。

【0019】更に、図2から、容量比が1.2以下でも充電量を90%以下とすれば、同一ケース(容積)の電池におけるピーク容量は電池内圧3kgf/cm<sup>2</sup>以下の条件において従来の最良値(約100Ah)より向上できることがわかる。

(試験3)試験1終了後、これらの電池を0.2Cの充電率で正極の理論容量の80、90、100、105%充電し、0.2Cの放電率で端子電圧が0.9Vとなるまで放電する初期活性化充放電サイクルを更に100回実施し、ピーク容量に対する100サイクル目の放電量のパーセントすなわち容量維持率を求めた。図3にその結果を示す。この試験結果から、本実施例の充電方式は容量維持率の低下を抑制するのに非常に有効であることがわかった。

【0020】なお、正極規制の密閉型ニッケル水素二次電池において充電率を1未満とした場合(充電量を100%未満に制御する場合)におけるこの容量維持率向上の理由は以下のように推測される。すなわち、充電量を

低減すると、充電末期に正極から発生する酸素ガスを抑止でき、そのため、電池内圧による弁作動時の系外への電解液放出（電解液枯渇）及び酸素ガスによる水素吸蔵合金の腐食反応を抑制できるためであると推測される。

【0021】次に、上記充電方法を実施する充電装置を図4を参照して説明する。1は定電流を出力する直流電源装置であり、その出力電流はMOSトランジスタ2を通じてバッテリ3に充電される。4はバッテリの充放電電流を検出する電流センサであり、5はマイコンを内蔵するコントローラであり、電流センサ4から検出した充放電電流に基づいてMOSトランジスタ2を開閉制御する。

【0022】このコントローラの充電制御動作を図5を参照して説明する。まず、電流センサ4からの前回の読み込み時点から一定時間 $\Delta T$ （例えば4mS）経過したかどうかを調べ（S100）、経過したら電流センサ4からの充放電電流の平均値 $i$ を読み込み（S102）、充電指令が入力されたかどうかを調べ（S104）、入力されていなければS108へ進む。S104にて充電指令が入力されていればMOSトランジスタ2をオンしてバッテリ3を一定電流で充電する（S106）。この時、バッテリ3の負荷（図示せず）は遮断しておく。

【0023】次に、バッテリ3の端子電圧が前回、所定最低値 $V_{th}$ （ここでは0.9V）になった後における充放電電流の累積値の前回値 $A_h$ にそれ以後の充放電電流量 $i \Delta T$ を加算して、充放電電流の累積値の今回値 $A_h$ を求める（S108）。なお、放電電流の符号は負である。次に、算出した充放電電流の累積値の今回値 $A_h$ が所定値 $A_{th}$ より大きいかどうかを調べ（S110）、大きければMOSトランジスタ2を遮断して充電動作を終了する（S112）。一方、充放電電流の累積値の今回値 $A_h$ が所定値 $A_{th}$ 以下であれば、バッテ

リ3の端子電圧が所定最低値 $V_{th}$ （ここでは0.9V）以下であるかどうか、すなわちバッテリ容量が0かどうかを調べ（S114）、そうであれば充放電電流の累積値の今回値 $A_h$ を0にリセットして（S116）、S100にリターンする。

【0024】このルーチンで重要なことは、充放電電流の所定値 $A_{th}$ をバッテリ3の最大容量の90%に設定しておくことである。このようにすれば、上記充電方法を実施することができる。

（変形態様）上記実施例では、初期活性化充放電サイクル後の通常の充電時において、90%充電を行ったが、この90%充電を初期活性化充放電サイクルにおいてのみ実施することもできる。

【0025】上記実施例では、充放電電流の所定値 $A_{th}$ を一定値であるバッテリ3の最大容量の90%に設定したが、バッテリ3の最大容量の経時劣化を考慮して、この所定値 $A_{th}$ を充電動作実施の度に、または累積放電電流値に応じて徐々に低減していくこともできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】容量比及び充電量を種々変更した場合の電池内圧の変化を示す特性図である。

【図2】容量比及び充電量を種々変更した場合の電池容量のピーク値の変化を示す特性図である。

【図3】容量比及び充電量を種々変更した場合の容量維持率の変化を示す特性図である。

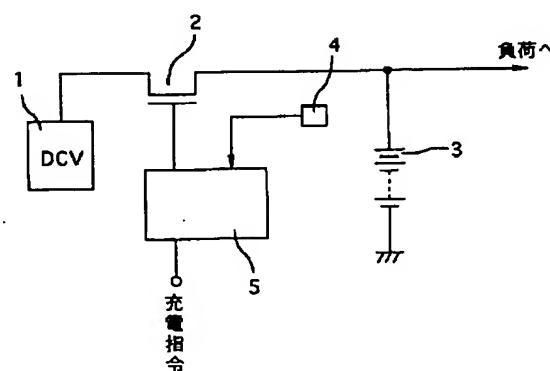
【図4】本実施例の充電装置の回路図である。

【図5】図4の充電装置の充電制御動作を示すフローチャートである。

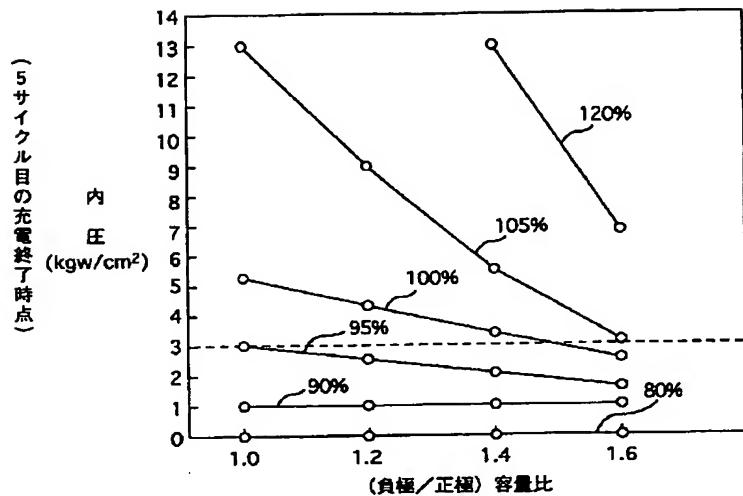
#### 【符号の説明】

1は定電流電源（充電手段）、3はバッテリ（電池）、4は電流センサ（電流検出手段）、5はコントローラ（充電量算出手段、充電終了指令手段）。

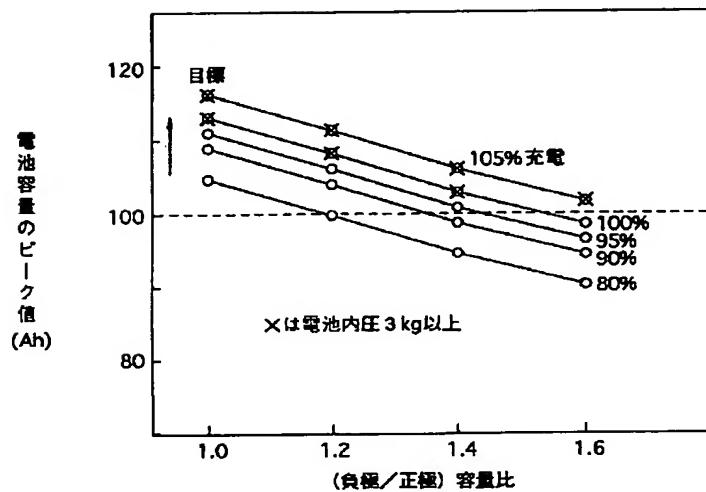
【図4】



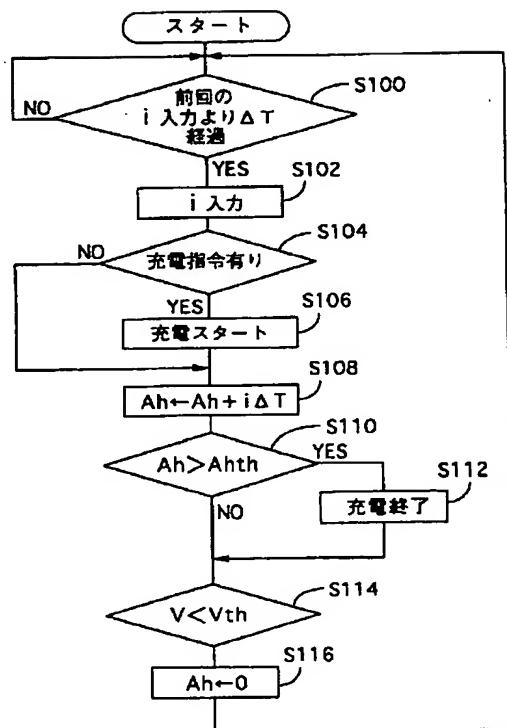
【図1】



【図2】



【図5】



【図3】

